

# ■第20回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

## X線自由電子レーザーを利用したフェムト秒X線分光法の開発

片山哲夫 (公益財団法人高輝度光科学研究センター)

### 1. はじめに

光触媒反応や物質の光相転移のような超高速現象の一瞬を切り出して観測し、そのダイナミクスを理解するには、時間幅の短いパルス光によるポンプ・プローブ法が有力な手法として挙げられる。これまでX線領域の光でポンプ・プローブ実験を行うには、レーザープラズマX線や第三世代放射光施設が用いられてきた。近年、フェムト秒のパルス幅を持つ高輝度コヒーレントX線源であるX線自由電子レーザー(XFEL)<sup>1,2)</sup>が利用可能になり、従来の光源では困難だった高い時間分解能を達成できるようになった。これに伴い、元素選択性を持ったフェムト秒時間分解X線分光への道が拓かれ、超高速ダイナミクスを原子レベルで理解するための研究が盛んに行われている。ただし、現在のXFELは放射光を誘導放出によって増幅する方式(自己増幅自発放射: Self-Amplified Spontaneous Emission, SASE<sup>3)</sup>)であり、パルス毎に光強度、スペクトル、実空間強度分布、ポインティングといった種々の光源パラメータにランダムな揺らぎが生じる特性を有する。XFELを用いた時間分解X線分光ではこのような揺らぎを必要に応じて補正し、精度の高いデータを得ることが実験上、重要になる。我々はこれまでXFELによる時間分解X線吸収分光法(TR-XAS)、およびXFELとフェムト秒レーザー間の到達時間差計測法(アライバルタイミングモニター)の開発、検証を行ってきた。本稿ではこれらの研究について紹介する。

### 2. 分散型X線吸収分光法の開発と時間分解計測

SASE-XFELのバンド幅は $\Delta E/E \sim 5 \times 10^{-3}$ 程度であり、10 keVに対し50 eV程度の幅を持つ。効率的に計測するには、この波長範囲を一括に測定してしまう分散型スペクトル計測法が考えられる。しかしSASE方式の発振原理により、XFELのスペクトルには多数のランダムなスパイク構造があることが知られており、第三世代放射光施設で開発されてきた分散型スペクトル計測法をそのまま適用することはできない。そこで我々は、XFELビームに透過型回折格子を挿入することで生じる二本の1次回折光の内、一方をサンプルの透過光に、もう一方を参照光として規格化に用いる手法を考案した<sup>4)</sup>(Fig. 1(a))。

Fig. 1(a)に示すように、サンプル透過光及び、参照光を、超高精度楕円ミラー、Si分光結晶、X線CCDカメラ(Multi-port Charge-Coupled Device: MPCCD<sup>5)</sup>)から構成されるスペクトロメータに導入し、シングルショットスペ

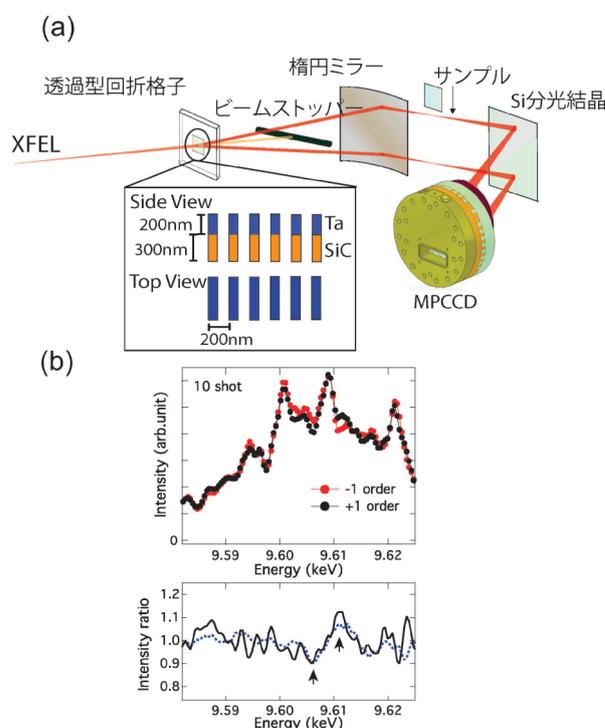
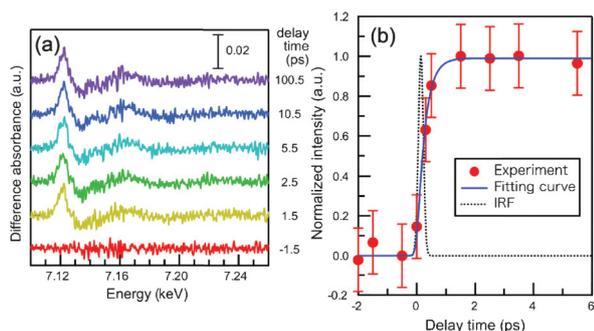


Fig. 1 (Color online) (a) Schematic drawing of the dispersive XAS configuration. (b) Top: the +1st-order and -1st-order spectra extracted from 10 pulses. Bottom: the intensity ratio of spectra with exposure of 10 shots (black line) and 100 shots (blue dot line). The structure indicated by arrows indicates the residual deviation from unity.

クトルを同時に計測することで規格化を行う。

この手法は、サンプルが無い場合、理想的には全く同一の2つのスペクトルが取得できると期待されるが、実際の測定では2つスペクトルの一部に不一致が観察された(Fig. 1(b))。これは回折格子や楕円ミラーの不完全性から生じるものと考えられ、実際にサンプルを使ってXAS測定を行う際に規格化しきれない領域があることを意味する。この不一致は、XFELのショット毎のスペクトル揺らぎとは関係なく常に一定であったため、サンプル無しで測定した吸光度をXASから差し引くことで補正することにした。この解析の結果、第三世代放射光施設で測定したXASスペクトルとよく一致したスペクトルの取得に成功した。

次に開発した分散型X線吸収分光法とフェムト秒レーザー(400 nm)を組み合わせて時間分解計測に挑戦した。0.5 Mの鉄シュウ酸アンモニウム水溶液を $\phi 100 \mu\text{m}$ のジ



**Fig. 2** (Color online) Time resolved difference absorption spectra and its transients. (a) Time-resolved difference x-ray absorption spectra of aqueous 0.5 M ammonium iron(III) oxalate trihydrate solution. (b) Temporal dependence of the absorption change integrated over  $7.120 \pm 0.006$  keV.

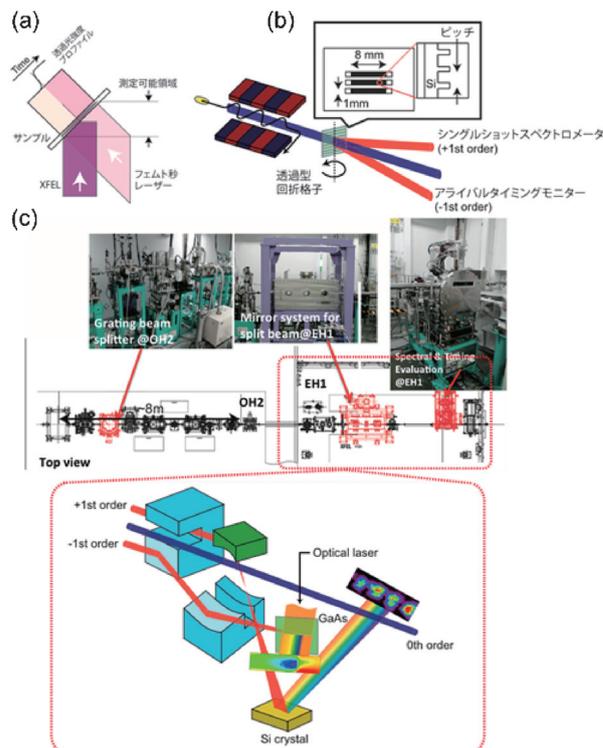
レット状に噴射することで、常に新しいサンプルを供給し、フェムト秒レーザーやXFEL照射によるダメージを回避した。取得した差分吸収スペクトルには、7.120 keV付近と7.135 keV付近にそれぞれ吸光度の増加と低下があり (Fig. 2(a)), これらは励起光照射後1 ps未滿の急激な変化であること (Fig. 2(b)) が観察された。差分吸収スペクトルは、鉄のK-edgeがレッドシフトしたことを示している。これは、フェムト秒レーザーによる励起によって鉄錯体中の $C_2O_4$ 配位子の一つが解離し、鉄イオンの価数が3価から2価に変化したことを示唆している<sup>6)</sup>。

### 3. アライバルタイミングモニターの開発

この手法はXFELを利用した時間分解X線分光の実例であるが、XFELの性能を十分引き出しているとはいえない。それはフェムト秒レーザーとXFEL間の同期精度が十分ではなく、二つの光パルス間の相対的な到達時間差のショット揺らぎ (タイミングジッター) によって、時間分解能が数百フェムト秒に劣化してしまっているためである。この問題は我々が開発したTR-XASのみならず、フェムト秒レーザーとXFELを使用する時間分解X線計測全てに当てはまる。

タイミングジッターの影響を取り除くには、本来のポンプ・プローブ実験と並行して到達時間差の計測を独立して実施し、計測後にその値に基づいてデータを並べ替えて補正を行う (ポストプロセス) 必要がある。タイミングジッターはパルス毎にランダムに変動するため、計測はシングルショットで行い、本来のポンプ・プローブ実験と干渉してはならない。そこで我々は、時間分解能向上のため、光非破壊で高精度なアライバルタイミング計測システムの開発に取り組み、性能評価を行った。

2つの光パルス間の相対的な到達時間差を計測するには、まず高強度のX線パルスで半導体を励起する。この際、キャリア密度の上昇 (プラズマ化) とそれに伴う複素屈折率の変化によって、可視光の透過率が減少する。この



**Fig. 3** (Color online) (a) Schematic of the spatial encoding. (b) X-ray splitting by the transmission grating. (c) The whole optical system installed in BL3 of SACLA.

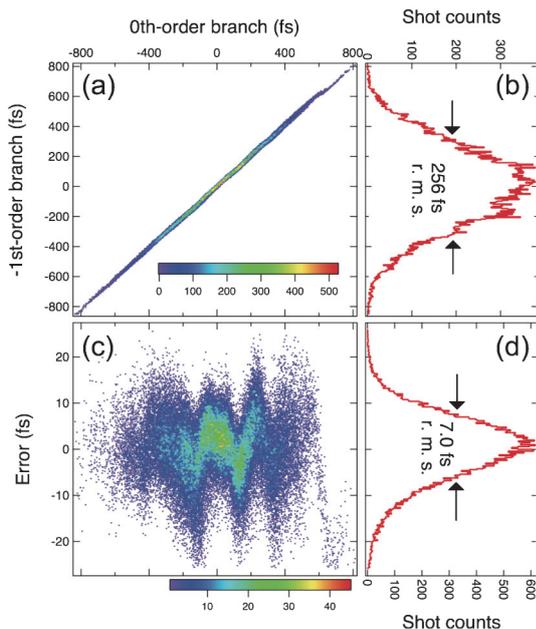
光学応答変化は、Fig. 3(a)に示すように二つの光パルスをサンプルに対して異なる角度で入射させることにより、到達時間差を空間位置情報に変換して検出することができる (空間エンコーディング<sup>7)</sup>)。

効率的に透過率減少を引き起こすには、

1. X線を集光することで入射X線強度を大きくする
2. 侵入長の短い重い元素を含んだ半導体を用いる
3. バンドギャップの小さい半導体を用いる

の3つの点に留意しなければならない。我々は、楕円ミラーを用いて一次元集光したXFELを厚み $5 \mu\text{m}$ のGaAs単結晶薄膜に照射することで50%以上の透過率変化を観測することに成功した。

ただし、GaAsはX線透過率が低く、劈開性があり薄膜では自立することが難しいため、基板への取り付けが必要となる。従ってこのままでは光破壊的な診断になってしまい、本来のポンプ・プローブ実験と並行して計測することができない。この課題を解決するため、我々は分散型X線吸収分光法を開発した際の経験を活かし、透過型回折格子からのスプリットビームを利用することにした (Fig. 3(b))。ここでは1次回折光の片方 (-1次回折光) をアライバルタイミング診断に使用し0次透過光を本来のポンプ・プローブ実験に使用する。この目的のため、SACLA BL3の光学ハッチから実験ハッチ1にかけて Fig. 3(c)のようなシステムを構築し、アライバルタイミング計測を実



**Fig. 4** (Color online) (a) Correlation of the arrival timing measured using the 0th-order transmitted beam and the -1st-order diffracted branch. (b) The histogram of (a). (c) The residual of the linear fitting of (a). (d) The histogram of (c).

験と並行して行えるようにした<sup>8)</sup>。

次に、開発したシステムで、どの程度正確な計測が可能かを評価した。0次透過光と-1次回折光の二本のビームを使用して、それぞれ実験ハッチ2と実験ハッチ1でアライバルタイミング計測を行い、2つの計測値の相関を調べた<sup>8)</sup>。約47000ショットを解析した結果、二本のビームからそれぞれ求められた到達時間はほぼ直線上に分布し (Fig. 4(a)), 良い相関を示すことが分かった。Fig. 4(b)のヒストグラムの幅 (タイミングジッター) は二乗平均平方根 (RMS) で256 fsであり、ポストプロセス無しではサブピコ秒の時間分解能しか得られないことが分かる。Fig. 4(a)の散点図を直線フィッティングした後の残差は、ポストプロセスでは取り除ききれない計測の誤差を含んでいる (Fig. 4(c))。この残差はヒストグラム (Fig. 4(d))にするとRMSで7.0 fsの幅があり、この値がシステム全体の正確さになる。

#### まとめ

本研究によって、SACLAの短パルス性を活かしたフェムト秒時間分解X線分光が可能であることを実証した。今後、フェムト秒レーザーのパルス幅短縮等の技術開発によって更なる時間分解能向上も期待できる。また、開発したアライバルタイミングモニターはXFELとフェムト秒レーザーを使う時間分解X線計測全般に利用可能であり、SACLAの基盤技術の一つとして超高速ダイナミクス研究の発展に貢献することが期待される。

#### 謝辞

今回の受賞に至った研究は多くの方々との共同研究によるものです。研究を進めていく上で、SACLA/SPring-8の皆様、特に佐藤亮洋博士 (東京大学)、小川奏博士 (日本原子力研究開発機構)、犬伏雄一博士、登野健介博士、大橋治彦博士、湯本博勝博士、城地保昌博士、中嶋亨博士、富樫格博士 (高輝度光科学研究センター)、大和田成起博士、矢橋牧名博士 (理化学研究所) に多大な支援をいただきましたことをここに感謝いたします。また、SACLA/SPring-8以外の方々にも多くの支援をいただきました。TR-XASの開発に際しては鈴木俊法教授 (京都大学)、三沢和彦教授 (東京農工大) に協力していただきました。アライバルタイミングモニターに使用した透過型回折格子は、Christian David教授 (Paul Scherrer Institute) に作製していただきました。これらの方々はこの場を借りて感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) T. Ishikawa, H. Aoyagi, T. Asaka, Y. Asano, N. Azumi, T. Bizen, H. Ego, K. Fukami, T. Fukui, Y. Furukawa, S. Goto, H. Hanaki, T. Hara, T. Hasegawa, T. Hatsui, A. Higashiya, T. Hirono, N. Hosoda, M. Ishii, T. Inagaki, Y. Inubushi, T. Itoga, Y. Joti, M. Kago, T. Kameshima, H. Kimura, Y. Kirihara, A. Kiyomichi, T. Kobayashi, C. Kondo, T. Kudo, H. Maesaka, X. M. Marechal, T. Masuda, S. Matsubara, T. Matsumoto, T. Matsushita, S. Matsui, M. Nagasono, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, T. Ohshima, S. Ono, Y. Otake, C. Saji, T. Sakurai, T. Sato, K. Sawada, T. Seike, K. Shirasawa, T. Sugimoto, S. Suzuki, S. Takahashi, H. Takebe, K. Takeshita, K. Tamasaku, H. Tanaka, R. Tanaka, T. Tanaka, T. Togashi, K. Togawa, A. Tokuhisa, H. Tomizawa, K. Tono, S. K. Wu, M. Yabashi, M. Yamaga, A. Yamashita, K. Yanagida, C. Zhang, T. Shintake, H. Kitamura and N. Kumagai: *Nat. Photonics* **6**, 540 (2012).
- 2) P. Emma, R. Akre, J. Arthur, R. Bionta, C. Bostedt, J. Bozek, A. Brachmann, P. Bucksbaum, R. Coffee, F. J. Decker, Y. Ding, D. Dowell, S. Edstrom, A. Fisher, J. Frisch, S. Gilevich, J. Hastings, G. Hays, P. Hering, Z. Huang, R. Iverson, H. Loos, M. Messerschmidt, A. Miahnahri, S. Moeller, H. D. Nuhn, G. Pile, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Schultz, T. Smith, P. Stefan, H. Tompkins, J. Turner, J. Welch, W. White, J. Wu, G. Yocky and J. Galayda: *Nat. Photonics* **4**, 641 (2010).
- 3) E. L. Saldin, E. A. Schneidmiller and M. V. Yurkov: *New J. Phys.* **12**, 035010 (2010).
- 4) T. Katayama, Y. Inubushi, Y. Obara, T. Sato, T. Togashi, K. Tono, T. Hatsui, T. Kameshima, A. Bhattacharya, Y. Ogi, N. Kurahashi, K. Misawa, T. Suzuki and M. Yabashi: *Appl. Phys. Lett.* **103**, 131105 (2013).
- 5) T. Kameshima, S. Ono, T. Kudo, K. Ozaki, Y. Kirihara, K. Kobayashi, Y. Inubushi, M. Yabashi, T. Horigome, A. Holland, K. Holland, D. Burt, H. Murao, and T. Hatsui: *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 033110 (2014).
- 6) Y. Obara, T. Katayama, Y. Ogi, T. Suzuki, N. Kurahashi, S. Karashima, Y. Chiba, Y. Isokawa, T. Togashi, Y. Inubushi, M. Yabashi, T. Suzuki and K. Misawa: *Opt. Express* **22**, 1105 (2013).
- 7) T. Sato, T. Togashi, K. Ogawa, T. Katayama, Y. Inubushi,

K. Tono and M. Yabashi: Appl. Phys. Express **8**, 012702 (2015).

- 8) T. Katayama, S. Owada, T. Togashi, K. Ogawa, P. Karvinen, I. Vartiainen, A. Eronen, C. David, T. Sato, K. Nakajima, Y. Joti, H. Yumoto, H. Ohashi and M. Yabashi: Struct. Dyn. Accepted (2016).

● 著者紹介 ●



**片山哲夫**

公益財団法人 高輝度光科学研究センター 研究員

理化学研究所播磨研究所 客員研究員

E-mail: tetsuo@spring8.or.jp

専門：X線光学，X線分光，超高速時間分解 X線計測

**【略歴】**

2007年3月東京大学理学部化学科修士課程修了，2010年6月東京大学新領域創成科学研究科物質系専攻博士課程修了，2010年6月-2012年3月 Stanford University Postdoc，2012年4月-2015年12月公益財団法人高輝度光科学研究センター博士研究員，2015年1月より現職。